

Einschlußverbindungen des Thioharnstoffs

Auszug aus der Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Horst-Udo Lenné

aus
Sontra/Hessen



Marburg 1953

Als Dissertation angenommen am: 23. 7. 1952
Berichterstatter: Professor Dr. C. Hermann
Mitberichterstatter: Professor Dr. H. Winkler
Tag der mündlichen Prüfung: 23. 7. 1952

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

I. Einleitung

Thioharnstoff bildet mit zahlreichen organischen Substanzen Addukte [1], meist in Gestalt von hexagonal-nadelförmigen Kristallen, die sich dadurch auszeichnen, daß zwar das Gesetz der konstanten Proportionen noch gilt, das Gesetz der multiplen Proportionen jedoch nicht mehr anwendbar ist: im allgemeinen läßt sich das Molverhältnis Thioharnstoff: organische Komponente nicht mehr durch kleine ganze Zahlen ausdrücken. Bereits früher [2] wurden beim Harnstoff ähnliche Erscheinungen bekannt, die durch die röntgenographische Strukturanalyse aufgeklärt wurden: der Harnstoff bildet in all diesen Addukten ein und dasselbe bienenwabenartige hexagonale „Grundgitter“, in dessen durchgehende sechskantige Kanäle sich die organischen Moleküle legen. Harnstoff allein bildet ein tetragonales Gitter, das hexagonale Gitter ist ohne eine stabilisierende Einschlußsubstanz offenbar nicht existenzfähig. Das Molverhältnis wird nunmehr durch die Kanallänge bestimmt, die ein derartig eingeschlossenes Molekül beansprucht. Während in das Harnstoffgrundgitter fast nur unverzweigte organische Substanzen eingelagert werden, wie normale oder schwach methylierte Aliphate, Monocarbonsäuren, Carbonsäureester, Ketone, Alkohole, Alkylmonohalogenide, werden dagegen Thioharnstoff-Addukte mit stärker verzweigten Aliphaten, Ketonen, Estern, Halogeniden, 5-, 6- und 8-Ringverbindungen und anderen „dicken“ organischen Molekülen gebildet; organische Substanzen, die sowohl mit Harnstoff, als auch mit Thioharnstoff derartige Einschlußverbindungen eingehen, sind bisher nicht bekannt. Es lag sehr nahe, für die Thioharnstoff-Addukte ein ähnliches Grundgitter anzunehmen wie beim Harnstoff, jedoch dürften beim Thioharnstoffgitter die Kanäle erheblich weiter sein, sodaß die „dicken“ organischen Moleküle darin Platz finden, während jene „schlanken“ das Gitter nicht genügend stabilisieren können. Auch das hexagonale Thioharnstoffgrundgitter ist ohne eine stabilisierende Einschlußsubstanz nicht existenzfähig. Entweicht z. B. aus einem Cyclohexan-Addukt das Cyclohexan infolge von Diffusion, so bricht das Grundgitter sofort zusammen, der Thioharnstoff bildet das gewöhnliche rhombische Gitter, und aus der ursprünglich glasklaren Kristallnadel wird ein weißer, pulveriger Stab.

Die röntgenographischen Strukturuntersuchungen der Thioharnstoffeinschlußverbindungen basieren fast ausschließlich auf Drehkristallaufnahmen um die hexagonale Hauptachse der Kristalle. Für die meisten Schlüsse genügt

es, die Reflexintensitäten visuell zu schätzen und aus ihnen unter Berücksichtigung des Flächenhäufigkeits-, Polarisations- und Lorentzfaktors angenäherte Strukturfaktoren zu errechnen. Da die Aufnahmen sehr reflexreich waren, ließen sich die Parameter der Struktur schon durch solche rohen Festlegungen der Intensitätsreihenfolge mit hoher Genauigkeit bestimmen.

Es zeigte sich, daß bei allen Addukten das gleiche Thioharnstoffgerüst, ein und dasselbe Grundgitter¹⁾, vorliegt, das aber je nach eingeschlossener Substanz in seinen Lineardimensionen und in gewissen Parameterwerten ein wenig variieren kann. Zur Verfolgung dieser Wechsel, insbesondere bei Dicyclohexylparaffin-Addukten, waren genaue Messungen der Gitterkonstanten erforderlich. Sie wurden durch Bestäuben der Adduktkristalle mit Zinkblendepulver ermöglicht, sodaß auf dem Film das Drehdiagramm des Addukts mit Hilfe des Pulverdiagramms der bekannten Zinkblende genau ausgemessen werden konnte.

II. Das Grundgitter

Auf den Drehdiagrammen verschiedenster Addukte sind im allgemeinen zwei verschiedene Schichtliniensysteme zu unterscheiden, von denen jedes eine Periode in Richtung der hexagonalen Hauptachse bestimmt und die im allgemeinen in keinem rationalen Zahlenverhältnis zueinander stehen. Da aber ihr Verhältnis das chemisch gefundene Molverhältnis Thioharnstoff: organische Komponente meist sehr gut wiedergibt, so wurde das eine System, das „Grundsystem“, dem Thioharnstoffgrundgitter zugeordnet. Dieses Grundsystem ist auf allen Aufnahmen fast unverändert und erstreckt sich mit seinen scharfen und teilweise sehr intensiven Reflexen über alle möglichen Reflexionswinkel. Aus ihm wurden die Parameter der Grundstruktur ermittelt.

Die Raumgruppe wurde bereits früher durch C. Hermann und M. Renninger zu $R\bar{3}_c$ des rhomboedrischen Systems bestimmt mit $a' \approx 10,0 \text{ \AA}$, $\alpha \approx 104,5^\circ$ (in hexagonaler Beschreibung $a \approx 15,8 \text{ \AA}$, $c \approx 12,5 \text{ \AA}$). Zur Parameterbestimmung wurde angenommen, daß die Thioharnstoffmoleküle dieselbe Molekülgestalt haben wie im gewöhnlichen rhombischen Gitter [3]. Weiterhin ergab sich, daß die Moleküle auf den 2-zähligen Achsen der Struktur liegen müssen. So blieben zwei Parameter zu bestimmen: die Verschiebung auf den 2-zähligen Achsen und die Verdrehung um diese. Während der Verschiebungsparameter in allen untersuchten Addukten derselbe bleibt, variiert der Verdrehungsparameter um etwa 5° . Folgende Parameter wurden gefunden:

$x_S = 0,2995;$	$x_C = 0,411;$	
$x_N = 0,444$	}	entsprechend
$y_N = -0,014$		-10° Verdrehung
$z_N = 0,086$		(Cyclohexan-Addukt);
$x_N = 0,448$	}	entsprechend
$y_N = -0,007$		-5° Verdrehung
$z_N = 0,087$		(Dicyclohexyl-Addukt).

Die Koordination in diesem hexagonalen (rhomboedrischen) Gitter ist ähnlich der im gewöhnlichen rhombischen Thioharnstoffgitter: ein S-Atom besitzt als Nachbarn außer den Atomen des eigenen Moleküls 4 N-Atome im Abstand

¹⁾ Sowohl Harnstoff als auch Thioharnstoff bilden mit verschiedenen organischen Substanzen ähnlich geartete Addukte, deren Gitter jedoch nicht den hexagonalen Typ besitzen. Sie bleiben in dieser Arbeit außer Betracht.

3,32Å bzw. 3,48Å (im rhombischen Gitter 3,45Å). Es ist bemerkenswert, daß dieselbe Substanz bei derselben Temperatur unter Erhaltung einer sehr ähnlichen Koordination zwei derartig verschiedene Gitter aufbauen kann, insbesondere wenn man beachtet, daß das hexagonale Gitter um die Kanäle voluminöser wurde, also erheblich lockerer gepackt ist, was ja schließlich die stabilisierende Einschlußsubstanz erforderlich macht.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, liegen die S-Atome fast auf den Kanten der hexagonalen Kanäle, während die NH_2 -Gruppen die Wände der Kanäle bilden. Im Gegensatz zum Harnstoffgitter besitzt das Thioharnstoffgitter jedoch längs einer Kanalperiode vier kristallographisch und chemisch ausgezeichnete Punkte: abwechselnd ein Symmetriezentrum $\bar{3}$, dessen Umgebung NH_2 -Gruppen bilden, und einen Schnittpunkt von drei 2-zähligen Achsen, einen 32-Punkt, dessen Nachbarschaft drei S-Atome bilden. Es ist zu erwarten, und gewisse chemische Befunde legen es nahe, daß gewisse Einschlußmoleküle oder zumindest ausgezeichnete Atomgruppen solcher Moleküle eine der beiden ausgezeichneten Kanalzonen bevorzugen („Zonen maximaler Attraktion“; Schlenk jr.). Beim Cyclohexan-Addukt befinden sich innerhalb einer Kanalperiode zwei Cyclohexanmoleküle,

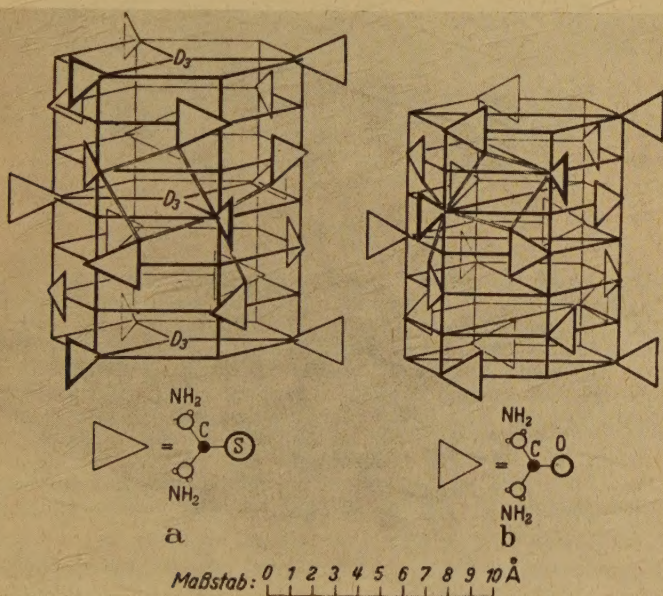


Fig. 1: Hexagonales Grundgitter des Thioharnstoffs (a) und Harnstoffs (b). Jedes Kanalstück ist volumgleich einer primitiven Zelle. Zwischenmolekulare Koordinationslinien sind durch Doppellinien angedeutet. In beiden Gittern ist die Konfiguration dieser Koordinationslinien die gleiche. In Thioharnstoffgitter erkennt man die zwei hochsymmetrischen Punkte 32 (in der Figur mit D_3 bezeichnet) innerhalb einer Periode, die im Harnstoffgitter fehlen. Diesen Punkten sind die S-Atome von je drei Molekülen zugewandt. In der Mitte zwischen den 32 Punkten liegen die Symmetriezentren $\bar{3}$.

Die Verdrehung der Thioharnstoffmoleküle ist nicht mitgezeichnet. Sie ist so vorzunehmen, daß sich der Abstand $\text{S}-\text{NH}_2$ zweier Moleküle auf derselben Schraubenachse (Kanalkante) verkleinert.

Jede Verbindung zweier parallel liegender Moleküle ist eine Gittertranslation.

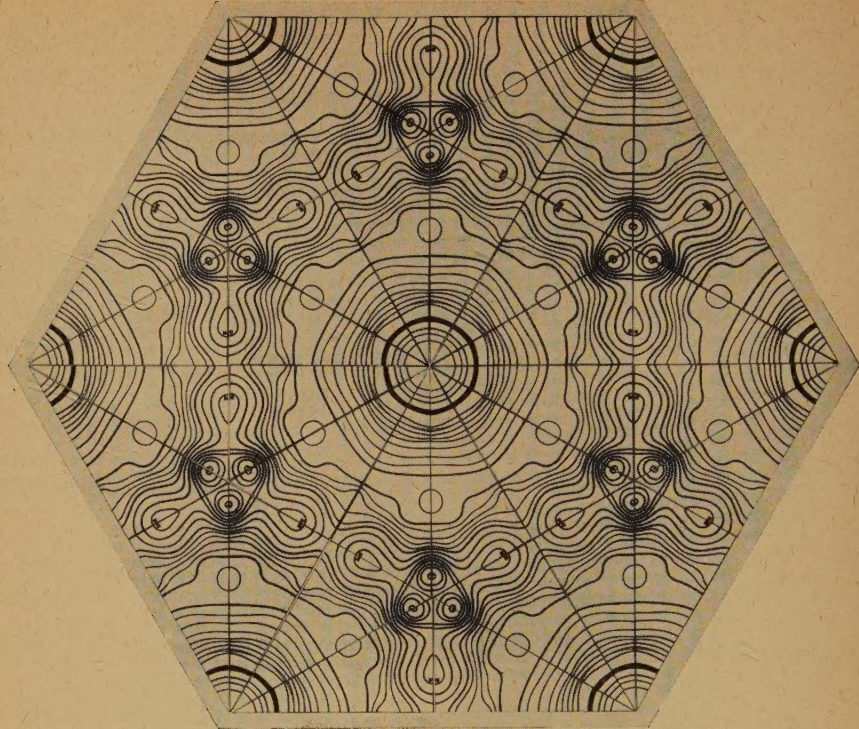


Fig. 2a

Fig. 2a) u. b): Projektion der Elektronendichte des Cyclohexan-Addukt-Gitters auf die Basis (2-dimensionale Fouriersynthese). In der Nähe der Kanalkanten fallen 3 S-Atome beinahe zusammen. Die zu einem S-Atom gehörenden beiden NH_2 -Gruppen fallen zusammen und liegen jeweils auf der anderen Seite der Kanalkante. In der Mitte des Kanals werden 2 Cyclohexanmoleküle projiziert; sie erscheinen als torusartige Gebilde, verursacht durch starke Schwingungen und Drehungen um die Kanalachse. Der Radius des Maximums ist kleiner als theoretisch zu erwarten ist, wenn man einen Cyclohexanring um die Hauptachse rotieren läßt (in Fig. b mit r_c markiert). Das Molekül schwingt also offenbar auch stark um horizontal liegende Achsen. (Man beachte die Änderung in der Dichte der gezeichneten Höhenlinien bei den Thioharnstoffmolekülen.)

es ist also anzunehmen, daß diese alle Zonen maximaler Attraktion besetzen. Eine röntgenographische Ermittlung der Lage der Cyclohexanmoleküle im Kanal muß entscheiden, ob die S-Nachbarschaft oder die NH_2 -Nachbarschaft die Zone maximaler Attraktion ist. Es wurde nun mit Hilfe einer 2-dimensionalen Fouriersynthese (Fig. 2a u. b), für die photometrische Messung der Äquatorreflexintensitäten erforderlich war, und mit Intensitätsberechnungen solcher Reflexe, die durch den Cyclohexaneinschluß in ihrer Intensität beeinflusst wurden, festgestellt, daß die Cyclohexanmoleküle in den Schwefelzonen des Kanals „verankert“ sind, daß diese also als Zonen maximaler Attraktion angesprochen werden müssen, zumindest für die Cyclohexanmoleküle; es ist aber anzunehmen, daß dies auch für andere Kohlenwasserstoffe, insbesondere für die endständigen Cyclohexylringe der Dicyclohexylparaffine ebenso gilt.

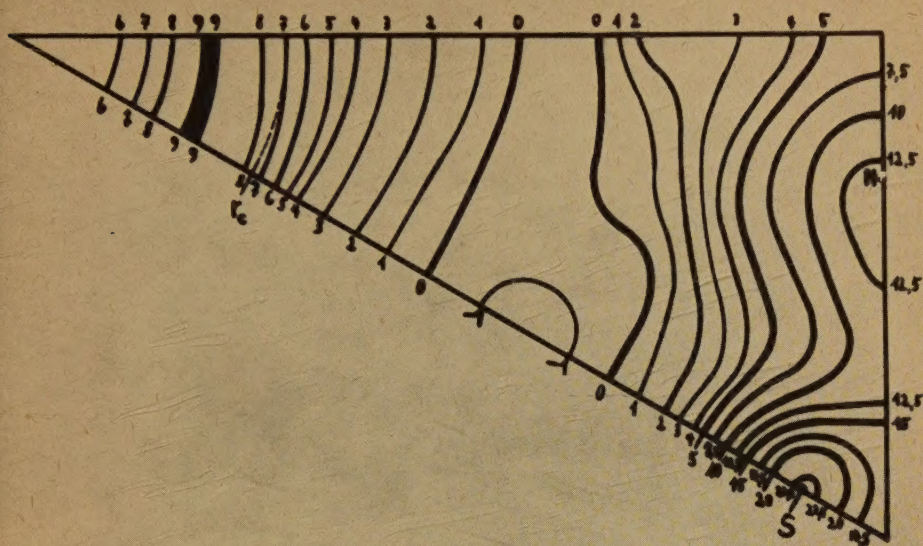


Fig. 2b

III. Das Einschlußteigitter

Außer dem Grundsystem beobachtet man auf den Addukt-Aufnahmen ein 2. Schichtliniensystem, dessen Intensität jedoch mit wachsendem Reflexionswinkel sehr stark abnimmt, sodaß es höchstens in einem Winkelbereich $2\theta < 35^\circ$ überhaupt beobachtbar ist. Aus dem oben schon erwähnten Grund wurde diese Streuung dem Einschlußteigitter zugeschrieben und die Translationsperiode der Länge, die ein Einschlußmolekül im Kanal beansprucht, zugeordnet. Man hat sich also vorzustellen, daß die Einschlußmoleküle innerhalb der Kanäle „Ketten“ bilden. Ist nun das Verhältnis Kanalperiode: Kettenperiode nicht durch kleine ganze Zahlen ausdrückbar, also „irrational“, so ist sich schwer vorzustellen, wie eine solche Kette innerhalb des Kanals eine bestimmte Vorzugslage haben soll, die Ketten verschiedener Kanäle haben also in Richtung der Achsen keine Lagebeziehungen zueinander, sie streuen folglich inkohärent. Als Röntgeninterferenz erhält man nur das Diagramm einer eindimensionalen Kette, d. s. koaxiale Kegel um die Kettenachse, die auf den Drehkristallaufnahmen als kontinuierliche Schichtlinien parallel den Schichtlinien des Grundsystems zu beobachten sind. Dieses Bild erhält man bei zahlreichen Addukten: Dicyclohexyl, Dicyclohexylbutan, -nonan, Pentamethylheptan u. a..

Jedoch treten beim Tetrahydrodicyclopentadien- (Fig. 3) und Dicyclohexylpentan-Addukt innerhalb der kontinuierlichen Schichtlinien scharfe Reflexe auf, die sich wie die des Grundsystems hexagonal (rhomboedrisch) mit derselben Horizontaltranslation indizieren lassen, obwohl das Periodenverhältnis auch hier irrational ist. Solche Reflexe können aber nur auftreten, wenn die Ketten z. T.

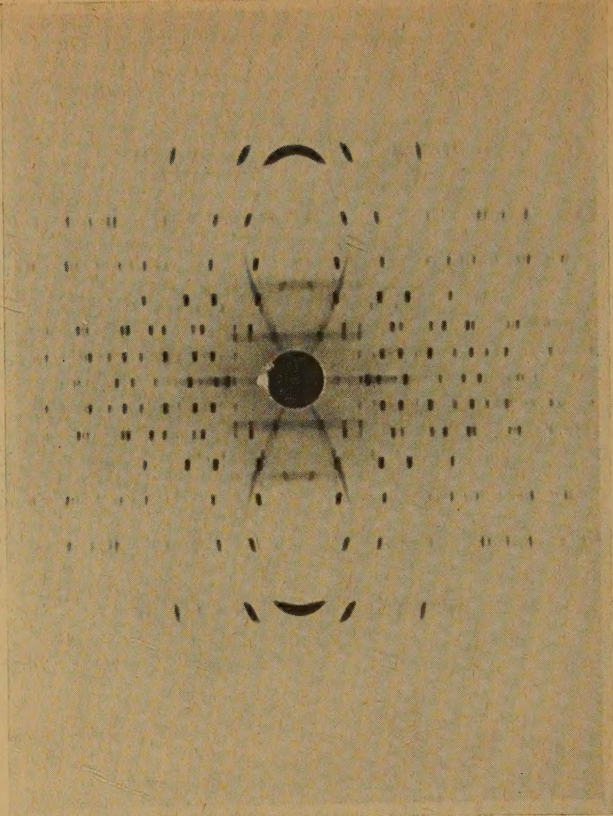


Fig. 3: Drehdiagramm des Tetrahydrodicyclopentadien-Addukts. Die kontinuierlichen Schichtlinien des 2. Systems enthalten scharfe Reflexe.

kohärent miteinander streuen; es muß irgendeine „Kopplung“ zwischen den Ketten bestehen, über deren Charakter noch nichts ausgesagt werden kann.

Werden dagegen die Periodenverhältnisse rational, beansprucht also eine kleine Anzahl von Kettengliedern genau eine kleine Anzeige von Kanalperioden, so sind mit Sicherheit Vorzugslagen der Ketten in den Kanälen anzunehmen, die Kopplung wird indirekt durch die Kanäle selbst besorgt, die Ketten streuen jetzt kohärent mit einander und z. T. mit dem Grundgitter. Ist also z. B. wie beim Cyclohexan-Addukt die Kettenlänge = $\frac{1}{2}$ Kanalperiode, so werden die Intensitäten in den Grundsystemsichtlinien mit geradem Index durch das Einschlußteilgitter mitbestimmt. Beim Verhältnis 1:1 werden Intensitäten in allen Schichtlinien mitbestimmt; in diesem Fall kommt hinzu, daß ein Einschlußmolekül mit Sicherheit nicht die Symmetrie der Grundgitterraumgruppe erfüllen kann, es treten dann in den Schichtlinien mit ungeradem Index sog. „raumgruppenverbotene“ Reflexe auf, deren Intensitäten allein vom Einschlußteilgitter herrühren (Dicyclohexylmethan, Fig. 4).

Eine weitere interessante Erscheinung ist das Auftreten von Überstrukturreflexen im 2. Schichtliniensystem: es können die im 2. System auftretenden Reflexe nur dann indiziert werden, wenn man die Horizontaltranslation verdoppelt

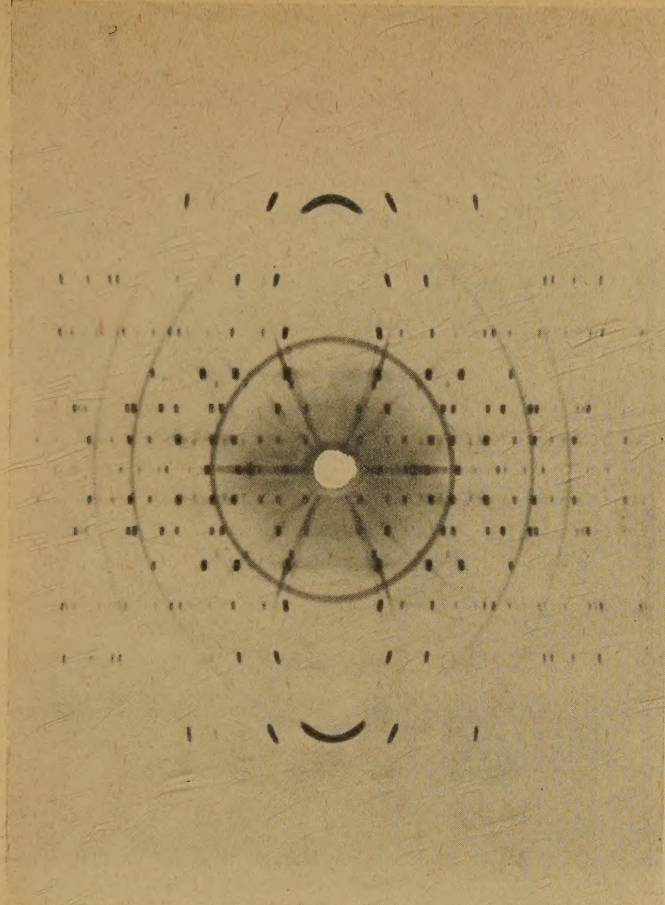


Fig. 4: Drehdiagramm des Dicyclohexmethan-Addukts. In der 1. und 3. Schichtlinie treten „raumgruppenverbotene“ Reflexe auf, deren Intensitäten nur vom Einschlußteilgitter herrühren. Die Debye-Scherrer-Kreise stammen von dem aufgestäubten Zinkblendepulver.

Dies wurde beobachtet beim Dicyclohexyläthan-, -hexan- und -heptan-Addukt. Ersteres hat das Periodenverhältnis 1:1, die beiden anderen haben das Verhältnis $1:3/2$. Eine solche Überstruktur kann hierbei dadurch möglich sein, daß in Kanälen, die durch eine echte Horizontaltranslation unterschieden sind, die Einschlußketten jedoch um $1/2$ der Kanaltranslation $= 1/2$ bzw. $1/3$ der Kettentranslation verschoben sein können, denn dann treffen die endständigen Cyclohexylringe wiederum Zonen maximaler Attraktion an. Das Einschlußteilgitter kann somit durchaus eine größere Horizontaltranslation besitzen als das Grundgitter.

Beim Dicyclohexylhexan-Addukt treten auch in allen Schichtlinien einschl. Äquator des Grundsystems derartige Überstrukturreflexe auf. Offenbar ist die eben besprochene Überstrukturbildung innerhalb des Einschlußteilgitters hier so stark ausgeprägt, daß das gesamte Grundgitter ein wenig verzerrt wird.

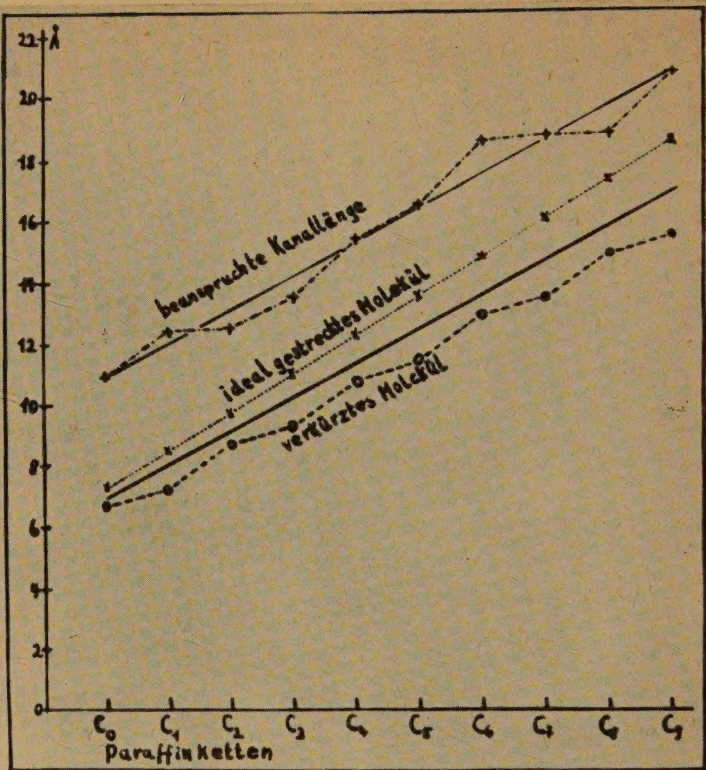


Fig. 5: Vergleich der geometrisch berechneten Längen der Dicyclohexylparaffinmoleküle mit den beanspruchten Kanallängen. Berechnet wurden die Abstände der Schwerpunkte der äußersten C-Atome eines Moleküls ohne Berücksichtigung der Wirkungsradien der CH₂-Gruppen. Bei den „verkürzten Molekülen“ wurde angenommen, daß jede 2. C-C-Bindung der Paraffinketten parallel der Kanalachse liegt. Die Linie zwischen den Kurven für „ideal gestrecktes Molekül“ und „verkürztes Molekül“ läuft parallel der normalen Anstiegslinie der „beanspruchten Kanallänge“. Es ergibt sich ein intermolekularer Abstand (head-to-tail-Abstand) der Moleküle von etwa 4 Å, was mit den Beobachtungen bei anderen organischen Substanzen gut übereinstimmt.

Entsprechend wie bei den Harnstoff-Addukten wächst das Molverhältnis bzw. das Periodenverhältnis auch bei den Thioharnstoff-Addukten proportional mit dem Längerwerden der idealgestreckten eingeschlossenen Moleküle an. Jedoch gibt es in der homologen Reihe der ω, ω' -Dicyclohexylparaffin-Addukte hiervon charakteristische Abweichungen (Fig. 5). Hier konkurrieren offenbar zwei Kräfte miteinander: 1. Das Bestreben der Einschlußmoleküle, eine „Normallänge“ einzunehmen, die, wie sich zeigte, etwas kleiner ist als die der idealgestreckten Moleküle; 2. Das Bestreben der endständigen Cyclohexylringe, Zonen maximaler Attraktion aufzusuchen, was dadurch erreicht werden kann, daß die Paraffinketten entweder etwas gestaucht oder etwas gezerrt werden. Wird dies gegen das erstere Bestreben möglich, so treten rationale Periodenverhältnisse auf, obwohl sie nicht der „Normallänge“ entsprechen (Dicyclohexylmethan-, -äthan-, -hexan- und -oktan-Addukt). So erscheinen in der homologen Reihe die Mol-

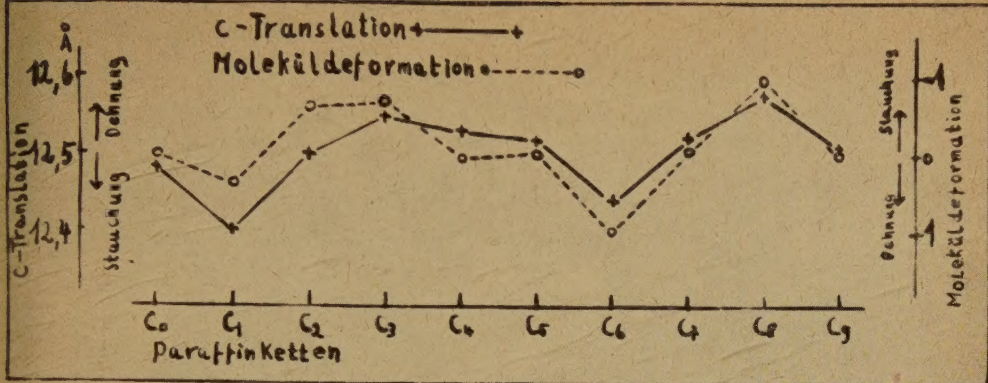


Fig. 6: Vergleich zwischen c-Translation des Gitters und Deformation der Einschlußmoleküle.

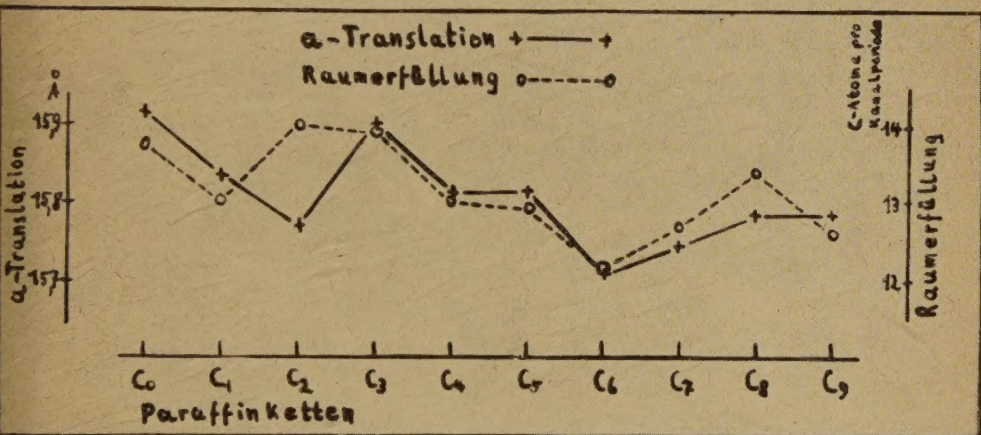


Fig. 7: Vergleich zwischen a-Translation des Gitters und spezifischer Raumerfüllung der Kanäle durch die Einschlußmoleküle.

verhältnisse 6:1 und 9:1 besonders ausgezeichnet. Ist das erstere Bestreben das stärkere, so entspricht das Periodenverhältnis der „Normallänge“ (Dicyclohexyl, Dicyclohexylbutan-, -pentan-, -nonan-Addukt). Beim Dicyclohexylheptan-Addukt entspricht die normale Moleküllänge gerade $\frac{3}{2}$ Kanalperioden, eine Deformation der Moleküle ist nicht notwendig.

Beim Dicyclohexylpropan scheint die Konkurrenz der Kräfte so weit zu gehen, daß gleichzeitig ein Teil aller Moleküle relativ stark gestaucht ist, ein anderer Teil dagegen normale Moleküllänge besitzt. Die erste Teilmenge für sich allein betrachtet liefert ein rationales Periodenverhältnis, in diesem Fall 1:1, sodaß Intensitätsänderungen in sämtlichen Schichtlinien des Grundsystems zu beobachten sind, während die „mittlere Moleküllänge“ aller Einschlußmoleküle ein Periodenverhältnis ergibt, das größer ist als 1:1, aber kleiner als

das, welches der normalen Moleküllänge entspricht. Dieses irrationale Verhältnis bestimmt auf den Aufnahmen ein 2. System kontinuierlicher Schichtlinien. Auf derselben Aufnahme sind also sowohl Intensitätsänderungen in den Grundsystemschichtlinien, als auch ein System kontinuierlicher Schichtlinien zu beobachten.

Diese Vorstellungen werden bestens bestätigt durch die Messungen der Gitterkonstanten des Grundgitters: durch die Kraftwechselwirkung zwischen Grundgitter und Einschlußteilgitter ist zu erwarten, daß bei einer Stauchung der Einschlußmoleküle eine gewisse Streckung der Kanäle erfolgt und umgekehrt. In der Tat tritt dieser Effekt bis zu 1 Prozent der Kanaltranslation wie erwartet ein; speziell wird auch beim Dicyclohexylpropan-Addukt eine Streckung der Kanäle beobachtet (Fig. 6).

Eine ähnliche Abhänglichkeit zeigt auch die Horizontaltranslation, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß bei einem gestauchten Molekül die spezifische Massenerfüllung des Kanals größer ist und eine Vergrößerung der a-Translation die Folge ist (Fig. 7).

Literaturnachweis:

- [1] Angla, B.: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 224, 402 (1947); Redlich, O., Gable, C. M., Beason, L. R. und Millar, R. W.: Ann. Soc. 72, 4161 (1950).
Schlenk jr., W.: Liebigs Ann. Chem. 573, 142 (1951).
- [2] Bengen, M. F. und Schlenk jr., W.: Experimentia (Basel) 5, 200 (1949).
Schlenk jr., W.: Liebigs Ann. Chem. 565, 204 (1949).
- [3] Strukturbericht 1928—1932, Erg. Bd. 2, S. 805.